Die Reaktion der Erdalkalisulfate mit Aluminiumoxyd in Gegenwart von reduzierenden Gasen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Vorgelegt von

KARL WOLF
aus Merzhausen

1 9 4 1

FRANKFURT AM MAIN

Referent: Professor Dr. W. Jander
Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1939

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551903_0122

Die Umsetzung von Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Calciumsulfat mit Aluminiumoxyd zur Darstellung von Aluminaten sind bereits seit langem bekannt. Bariumaluminat spielt in der Technik eine Rolle als Wasserenthärtungsmittel und als Ausgangsprodukt zur Herstellung von reinen Bariumverbindungen. Calciumaluminate sind durch ihre Bedeutung in der Zementindustrie bekannt. Ihre Bildung aus Calciumsulfat und Tonen in Gegenwart reduzierender Stoffe ist besonders wichtig bei dem Bayer-Verfahren (1).

Fräulein G. Marchal (2) fand für die Umsetzung von Bariumsulfat und Aluminiumoxyd in neutraler oder oxydierender Atmosphäre Temperaturen von 1200 bis 1300°, während H. S. Booth (3) und R. Ward feststellten, daß wesentliche Umsetzung erst bei Temperaturen von 1100° eintritt.

Die Firma Rhenania-Kunheim, Verein Chemischer Fabriken A.-G. (4), stellt nach einem ihr geschützten Verfahren Bariumaluminat in Gegenwart von wasserstoffreichen Gasen, wie Leuchtgas, Generatorgas u. ä. her. Sie erzielt beim Calcinieren von Bauxit und Baryt bei 1200° Ausbeuten von 91%.

Alle diese Untersuchungen sind mehr qualitativer Art. Es interessiert daher sehr, wie sich der nähere Verlauf der Umsetzung von Bariumsulfat, Strontiumsulfat und Calciumsulfat mit Aluminiumoxyd in Gegenwart von reduzierenden Gasen, insbesondere Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan gestalten würde. Zweck der Untersuchungen war zugleich, festzustellen, welche Umsetzungstemperaturen erforderlich sind, wann die Reaktion merkbar wird und welche gasförmigen und festen Reaktionsprodukte entstehen.

Ausgangsmaterialien:

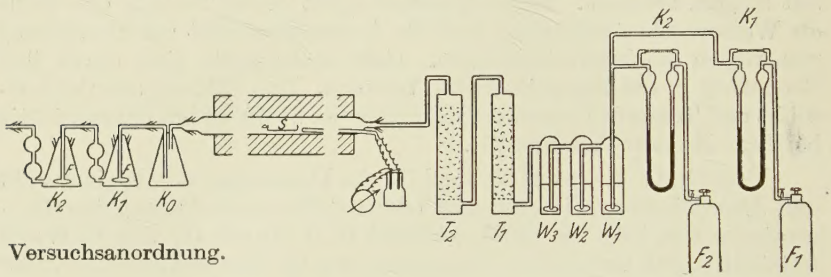
Als Ausgangsmaterialien dienten Bariumsulfat reinst (Merck), Strontiumsulfat reinst, Calciumsulfat (Merck p. a.) und Aluminiumoxyd rein (Merck).

Um durch das Aluminiumoxyd selbst keine Komplikationen zu erhalten, wurde es zur Umwandlung der löslichen Modifikation in die unlösliche mehrere Stunden bei 1400° geglüht, so daß es in verdünnten Säuren vollständig unlöslich war.

Das Calciumsulfat wurde durch mehrstündiges Erhitzen bei 600° von seinem Wassergehalt befreit.

Versuchsanordnung.

Zur Durchführung der Versuche diente die in der Abbildung schematisch wiedergegebene Apparatur. Die jeweiligen Reduktionsgase wie Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan wurden Stahlflaschen F_1 ent-



Versuchsanordnung.

nommen. Es erwies sich als unmöglich, die Versuche durch Regulierung eines schnelleren oder langsameren Stromes des Reduktionsgases vorzunehmen, da sich selbst bei ganz langsamem Strom die Konzentration des Reduktionsgases als zu hoch zeigte. Es wurde in diesem Falle in der Hauptsache als Reaktionsprodukt nur Erdalkalisulfid im Schiffchen vorgefunden. Um dies zu verhindern, wurde als Verdünnungsgas ein starker Stickstoffstrom gewählt. Der Stickstoff wurde ebenfalls einer Stahlflasche F_2 entnommen. Die Gasmengen wurden durch je einen Kapillarströmungsmesser K_1 und K_2 gemessen, wobei die Kapillare K_2 für den Stickstoff den vierfachen Querschnitt der Kapillare K_1 für das Reduktionsgas hatte. Als Anzeigeflüssigkeit in den Strömungsmessern diente gefärbtes Wasser. Der Gasstrom wurde dann in einer Reihe von Waschflaschen W_1, W_2, W_3 mit konzentrierter Schwefelsäure und in Trockentürmen mit Silicagel T_1, T_2 getrocknet. Hiernach kam der Gasstrom in ein durch Widerstandswicklung elektrisch geheiztes Pythagorasrohr, das als Ofen diente. Die Messung der Temperatur erfolgte durch ein Platin/Platin-Rhodium-Element, das in einem Schutzrohr aus Pythagorasmasse eingeführt wurde. Das Reaktionsgut wurde in einem Schiffchen S aus Sintertonerde (Degussa) von ca. 4 cm Länge erhitzt. Die heiße Lötstelle des Thermoelementes stieß an das eine Ende des

Schiffchens. Auf der ganzen Länge des Schiffchens war praktisch kein Temperaturunterschied vorhanden. Die gasförmigen Reaktionsprodukte gelangten über eine leere Flasche K_0 in zwei Kugelgefäße K_1 und K_2, wo sie absorbiert wurden. Um in der Apparatur stets die gleichen Druckverhältnisse zu gewährleisten, war darauf zu achten, daß die Höhe des Flüssigkeitsstandes der Absorptionsflüssigkeiten stets dieselbe war. Damit eine restlose Absorption des schnellen Gasstromes gesichert war, wurden zur feineren Verteilung der Gasblasen in den Kugelgefäßen Glasfritten eingesetzt.

Die Mischungen des jeweiligen Erdalkalisulfates mit Aluminiumoxyd wurden im Molekularverhältnis 1 : 1 durch fünfstündiges Verreiben in einem Achatmörser hergestellt.

Gang der Versuche:

Das Schiffchen wurde bei ca. 800° in den Ofen eingeführt. Da es besonders bei der Versuchsdauer von nur 30 Minuten und den hohen Temperaturen von 1100 bis 1300° darauf ankam, stets gleiche Versuchsbedingungen zu erzielen, wurde die Temperaturdifferenz jeweils in der Zeit von 3 Minuten zurückgelegt. War die Reaktionstemperatur erreicht, so wurde mit dem Überleiten von Stickstoff und dem jeweiligen Reduktionsgas begonnen.

Auch bei den Blindversuchen mit Stickstoff ohne irgendein Reduktionsgas war auf genau gleiche Stärke des Stickstoffstromes zu achten, da dieser allein bei hohen Temperaturen schon eine starke Verschiebung der Umsetzung ergibt, wie später gezeigt wird.

Analysengang:

Der vom Ofen kommende Gasstrom gelangte zunächst in die Vorlage K_1, in der sich eine Jodlösung bestimmten Gehaltes befand. Da wegen des starken Gasstromes bzw. dem hohen Dampfdruck des Jodes ein Mitreißen von Joddampf erfolgt, war es notwendig, als letzte Vorlage K_2 eine Thiosulfatlösung vorzuschalten und das mitgerissene Jod zurückzutitrieren. Im Gasstrom wurden bestimmt SO_2 und H_2S. Die vorgelegte n/10 Jodlösung wurde mit n/10 Thiosulfat zurücktitriert (Verbrauch a ccm Jod). Die gleiche Lösung wurde dann mit n/10 Kalilauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert (Verbrauch b ccm Lauge). Man findet damit

$$\text{Millimole } SO_2 = \frac{b-a}{20}$$

$$\text{Millimole } H_2S = \frac{2a-b}{20}$$

Bei der Umsetzung konnte sich als festes Reaktionsprodukt im Schiffchen finden:

Nicht umgesetztes $BaSO_4$, $SrSO_4$ bzw. $CaSO_4$ sowie Al_2O_3, ferner BaS, SrS bzw. CaS und schließlich Monobariumaluminat $BaO.Al_2O_3$, Monocalciumaluminat $CaO.Al_2O_3$ oder Strontiumaluminat $SrO.Al_2O_3$.

Das entstandene feste Reaktionsprodukt wurde in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst. Der sich aus dem gebildeten Erdalkalisulfid entwickelnde Schwefelwasserstoff wurde dabei durch einen langsamen CO_2-Strom in ein Absorptionsgefäß mit einer vorgelegten Jodlösung gedrückt. Auch hier wurde hinter die Jodlösung eine Vorlage mit Thiosulfat geschaltet, um Verluste durch mitgerissene Joddämpfe zu vermeiden. Aus der verbrauchten Jodmenge wurde der Sulfidgehalt bestimmt.

In der Lösung befand sich neben dem sulfidischen Erdalkali das leichtlösliche Erdalkalialuminat, während Erdalkalisulfat und Aluminiumoxyd zurückblieben. Da das gebildete Aluminat über das Maß der Umsetzung aufschlußreich genug ist, wurde in der salzsauren Lösung nur das gelöste Aluminium bestimmt. Es wurde nach R. Berg (5) in ammoniakalischer Lösung mit Oxychinolin gefällt und nach der Bromid–Bromatmethode maßanalytisch ermittelt.

Analysenergebnisse:

Zur Überblickung des Reaktionsverlaufes stehen folgende bestimmte Analysenwerte zur Verfügung:

1. Gasförmig: SO_2, H_2S.

Die Dissoziation des Schwefelwasserstoffes ist zwar bei den höheren Temperaturen schon ganz erheblich und erreicht in reinem Schwefelwasserstoff bei 1300° und im ruhenden Zustand Werte bis zu 40%. Sie wird aber durch den außerordentlich schnellen Gasstrom herabgemindert, so daß sie praktisch wohl kaum in Erscheinung tritt. In der ersten leeren Flasche fanden sich nur ab und zu Spuren von Schwefel. Bei dem Vergleich der einzelnen Werte dürfte man den Fehler vernachlässigen können.

2. Der aus dem gebildeten Erdalkalisulfid in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff.

3. Das in Lösung befindliche Aluminium gibt den Umsatz an gebildetem Aluminat wieder.

Die Reaktion
$BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von Wasserstoff

Tabelle 1 gibt den Verlauf der Reaktion zwischen $BaSO_4$ und Al_2O_3 im Temperaturgebiet von 800 bis 1300° mit Wasserstoff als Reduktions-

Tabelle 1

Bariumsulfat + Aluminiumoxyd
Reduktion mit Wasserstoff

1	2	3	4	5	6	7	8
Temp.	Zeit Std.	N_2 mm	H_2 mm	% S als H_2S	% S als SO_2	% S als BaS	% Al löslich
800°	1	—	—				
„	1	120	—				—
„	1	„	6	—	—	—	—
„	1	„	40	2,3	—	—	2,7
„	1	„	60	2,5	—	4,5	2,9
„	1	„	160	3,4	—	7,9	4,0
900°	1	—	—				—
„	1	120	—				—
„	1	„	10	4,9	1,8	34,3	6,4
„	1	„	25	6,2	2,6	71,3	8,7
„	1	„	35	6,8	2,5	86,5	9,5
„	1	„	80	7,0	1,2	93,3	7,9
„	1	„	160	5,9	0,5	95,1	6,5
1000°	1	—	—				—
„	1	120	—				—
„	1	„	3	3,4	—	—	3,5
„	1	„	5	4,3	4,6	—	8,9
„	1	„	10	22,6	5,7	15,4	28,2
„	1	„	20	19,0	1,0	53,0	19,7
„	1	„	160	18,7	—	75,0	18,9
1200°	1/2	—	—				2,9
„	1/2	120	—	—			32,6
„	1/2	„	40	23,6	27,7	40,5	51,9
„	1/2	„	80	44,0	13,1	42,0	58,0
„	1/2	„	160	48,2	4,0	49,0	52,8
1300°	1/2	—	—				4,3
„	1/2	120	—				46,0
„	1/2	„	12	1,0	50,5	—	52,8
„	1/2	„	40	15,4	42,7	—	59,2
„	1/2	„	80	25,7	40,3	9,3	67,0

mittel wieder. In Spalte 1 ist die jeweilige Versuchstemperatur angegeben. Spalte 2 zeigt die Dauer der Erhitzung, Spalte 3 und 4 die relative Gasmenge von N_2 bzw. H_2, gemessen an der Höhendifferenz der Wassersäule der Kapillarströmungsmesser. In Spalte 5, 6 und 7 sind

die Umsetzungen an H_2S, SO_2 und dem im Schiffchen zurückgebliebenen BaS, berechnet auf den ursprünglich im Bariumsulfat zur Verfügung stehenden Schwefel = 100 wiedergegeben. Spalte 8 enthält die Menge des entstandenen Bariumaluminates, gefunden als lösliches Aluminat, berechnet auf das zu Beginn im Al_2O_3 vorhandene Aluminium = 100. Von 800 bis 1000° war die Versuchsdauer jeweils 1 Stunde. Von 1200 bis 1300° nur noch $^1/_2$ Stunde.

Bei 800° setzt sich ohne Gegenwart von Wasserstoff noch nichts um. Abb. 1, in der der Umsatz der einzelnen Produkte in Abhängigkeit

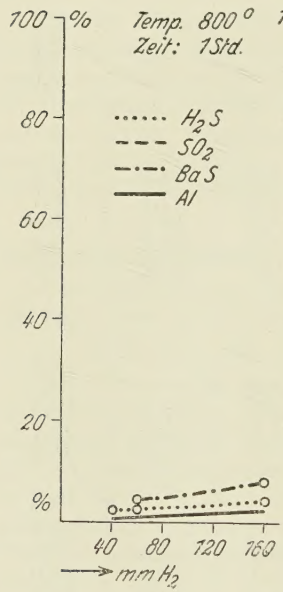


Abb. 1

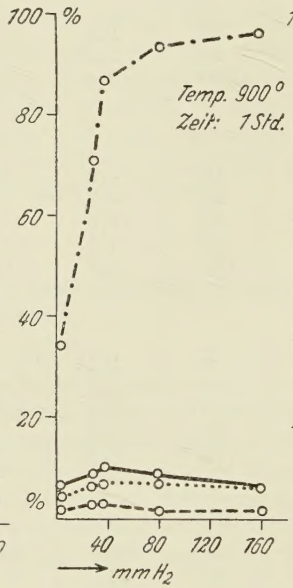


Abb. 2

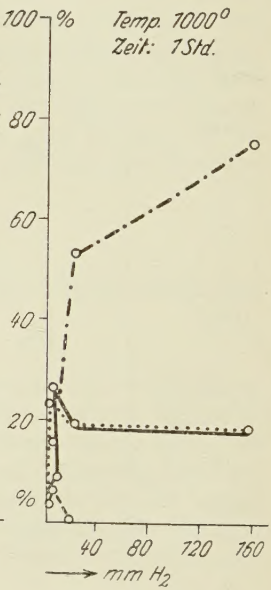


Abb. 3

$BaSO_4$ + Al_2O_3 in Gegenwart von H_2 bei konstantem N_2-Strom von 120 mm

von der Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen ist, bringt dies graphisch zum Ausdruck. Erst bei großen Wasserstoffmengen beginnt die Reaktion merklich zu werden, wobei zwei Reaktionen nebeneinander herlaufen:

1. Die Umsetzung des Sulfates mit Aluminiumoxyd zum Monobariumaluminat unter gleichzeitiger Reduktion des abgespaltenen SO_3 zu H_2S.

2. Die Reduktion des Bariumsulfats zu Bariumsulfid. Bei größeren Mengen von Wasserstoff im Gasraum nehmen auch beide Reaktionen ein wenig zu.

Bei 900° hat die Reaktion im festen Zustand etwas zugenommen, wobei aber nicht alles SO_3 zum H_2S, sondern ein kleiner Teil nur bis zum SO_2 reduziert wurde. Die Summe von $H_2S + SO_2$ ist gleich der Menge löslichem Al_2O_3.

Wie auch aus der bildlichen Darstellung Abb. 2 klar hervorgeht, ist die Reduktion des Sulfats zum Sulfid sehr stark angewachsen und be-

Abb. 4

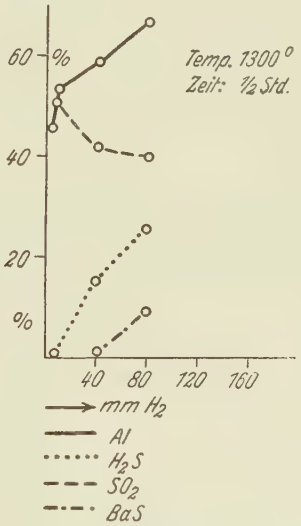


Abb. 5

$BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von H_2 bei konstantem N_2-Strom von 120 mm

herrscht besonders bei starkem Wasserstoffstrom bei weitem das Feld. Sehr interessant ist noch folgende Tatsache: Mit Anwachsen des Wasserstoffstromes nimmt die Sulfidbildung erwartungsgemäß stets zu. Bei der Reaktion im festen Zustand kann man zwar auch zunächst ein Anwachsen konstatieren, dann verringert sich aber sowohl die Menge löslichen Aluminiums als auch die der gasförmigen Produkte H_2S und SO_2 wieder. Dieses Bild wird uns fast überall eindeutig oder manchmal

in verschleierter Form wieder begegnen. Das bedeutet, daß die Reaktion des Sulfats zu Sulfid die Reaktion im festen Zustand blockiert.

Die Versuchsergebnisse bei 1000°, die Abb. 3 wiedergibt, zeigen in der Hauptsache noch die gleichen Erscheinungen, nur hat die Reaktion im festen Zustand stärker zugenommen.

Der Reaktionsverlauf bei 1200° bietet jedoch ein gänzlich verändertes Bild (s. dazu Abb. 4). Die Reaktion zwischen $BaSO_4$ und Al_2O_3 hat auch bei Abwesenheit von Wasserstoff stark zugenommen und wächst noch weiter, wenn wenig Wasserstoff über das Reaktionsgut geleitet wird. Dementsprechend nimmt die Bariumsulfidbildung stark ab. Mit steigendem Wasserstoffstrom wächst die Ausbeute an löslichem Aluminium beträchtlich. Die Reaktionsgeschwindigkeiten des Umsatzes im festen Zustand zu Aluminat und der Reduktion des Sulfats zum Sulfid verlaufen annähernd gleich schnell.

Bei 1300° hat, wie Tabelle 1 und Abb. 5 zeigen, die Reaktion im festen Zustand weiter sowohl mit als auch ohne Wasserstoff stark zugenommen, während die Sulfidbildung ziemlich in den Hintergrund gedrängt ist.

Bemerkenswert ist, daß die Umsetzungshöhe zum Bariumaluminat in Gegenwart des starken Stickstoffstromes, aber ohne Wasserstoff, bei 1200° und 1300° ganz wesentlich höher liegt als im ruhenden Zustand. Das dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß das abdissoziierende SO_3 bzw. $SO_2 + O_2$ schnell weggeführt werden kann und damit die Reaktion

$$BaSO_4 + Al_2O_3 = BaO.Al_2O_3 + SO_3$$

beschleunigt.

Die Reaktion $SrSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von Wasserstoff

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Reaktion zwischen $SrSO_4$ und Al_2O_3 im Temperaturgebiet von 900° bis 1000° mit Wasserstoff als Reduktionsmittel wieder. Bei 900° war die Versuchsdauer 1 Stunde, von 1000° bis 1200° nur $^1/_2$ Stunde.

Bei der Temperatur von 900°, deren Ergebnisse Abb. 6 ausweist, ist mit geringen Mengen Wasserstoff noch kein Umsatz zu erreichen. Bei größerer Wasserstoffkonzentration schnellt jedoch die Ausbeute an löslichem Aluminium gewaltig in die Höhe. Da die Schnelligkeit der Reduktion zum Sulfid die Umsetzung zum Aluminat bei weitem überragt, wächst bei großen Wasserstoffkonzentrationen die Sulfidmenge stark an.

Es wird nur ein geringer Teil des abgespaltenen SO_3 zum Schwefelwasserstoff reduziert. Die Schwefeldioxydmenge überwiegt.

Tabelle 2

Strontiumsulfat + Aluminiumoxyd
Reduktion mit Wasserstoff

1	2	3	4	5	6	7	8
Temp.	Zeit Std.	N_2 mm	H_2 mm	% S als H_2S	% S als SO_2	% S als SrS	% Al löslich
900°	1	—	—				—
,,	1	120	—				—
,,	1	,,	50	0,3	1,0	—	1,5
,,	1	,,	80	1,1	14,0	17,0	17,3
,,	1	,,	120	2,7	16,1	19,0	19,6
,,	1	,,	150	5,5	10,0	69,6	14,9
1000°	1/2	—	—				—
,,	1/2	120	—				0,3
,,	1/2	,,	40	0,4	0,5		1,1
,,	1/2	,,	80	0,7	44,0	1,0	45,2
,,	1/2	,,	120	22,6	24,1	41,7	47,0
,,	1/2	,,	150	22,9	14,5	57,2	37,9
1100°	1/2	120	—				10,1
,,	1/2	,,	40	0,3	13,4	—	13,9
,,	1/2	,,	60	0,5	26,0	1,3	26,3
,,	1/2	,,	80	0,8	54,0	2,7	55,2
,,	1/2	,,	100	18,4	49,0	20,4	67,8
,,	1/2	,,	150	34,0	23,4	31,8	57,1
1200°	1/2	—	—				4,1
,,	1/2	120	—				55,0
,,	1/2	,,	40	0,5	61,5	—	62,0
,,	1/2	,,	80	0,6	87,5	2,4	88,7
,,	1/2	,,	120	19,6	46,3	10,1	66,0

Bei 1000° werden bei mittleren Wasserstoffkonzentrationen schon sehr hohe Aluminiumwerte erzielt. Die Reduktion zum Sulfid beginnt erst bei starker Wasserstoffkonzentration (Abb. 7).

Bei 1100° herrscht, wie in Abb. 8 wiedergegeben, in der Hauptsache noch der gleiche Reaktionsverlauf, nur tritt schon ohne Wasserstoff meßbare Reaktion ein. Die Aluminiumausbeute wird gesteigert. Es überrascht auch hier der große Prozentsatz an SO_2. Die Reduktion des Sulfats zum Sulfid wird noch weiter zurückgedrängt. Bei 1200° (Abb. 9)

wird schon allein im Stickstoffstrom ohne Reduktionsgas ein großer Umsatz an löslichem Aluminium erzielt. Mit steigender Wasserstoff-

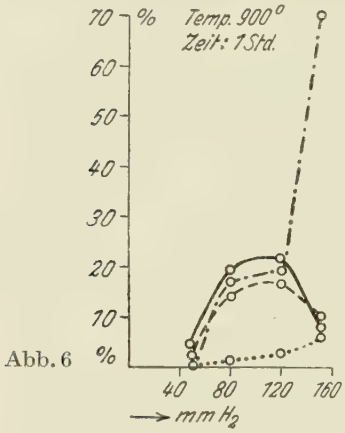


Abb. 6

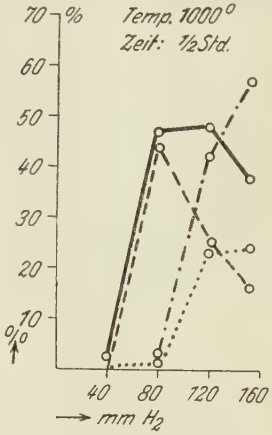


Abb. 7

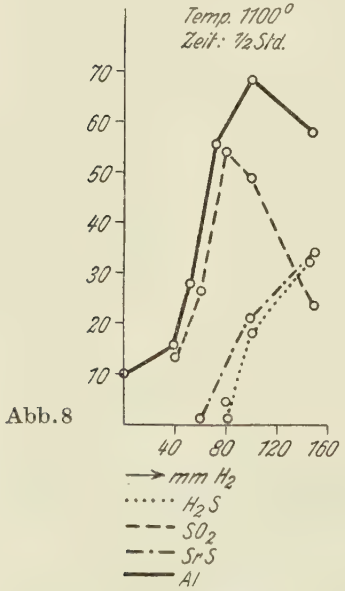


Abb. 8

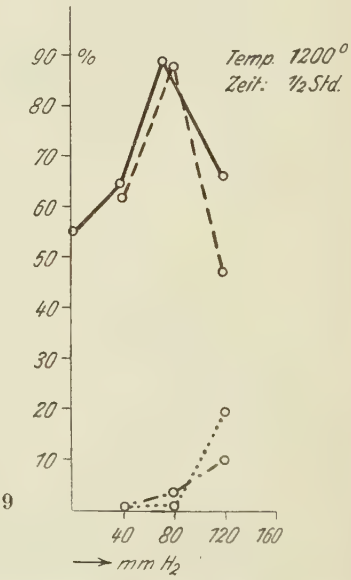


Abb. 9

$SrSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von H_2 bei konstantem N_2-Strom von 120 mm konzentration wird in $^1/_2$ Stunde Erhitzungsdauer fast eine vollständige Umsetzung zu Aluminat erreicht. Auch hier wird der größere Teil des

SO_3 nur bis zum SO_2 reduziert. Die Reaktion im festen Zustand hat so zugenommen, daß die Sulfidbildung fast ganz zurückgedrängt wird und nur bei hohen Wasserstoffkonzentrationen merkliche Beträge annimmt, wie es stets der Fall ist, wenn die Reaktion im festen Zustand wieder kleiner wird.

Die Reaktion
$CaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von Wasserstoff

Tabelle 3 enthält die Zusammenfassung der Ergebnisse für die Reaktion $CaSO_4$ und Al_2O_3 im Temperaturgebiet von 900° bis 1200° mit

Tabelle 3

Calciumsulfat + Aluminiumoxyd
Reduktion mit Wasserstoff

1	2	3	4	5	6	7	8
Temp.	Zeit Std.	N_2 mm	H_2 mm	% S als H_2S	% S als SO_2	% S als CaS	% Al löslich
900°	1	—	—				—
,,	1	120	—				—
,,	1	,,	50	0,1	0,1	—	0,3
,,	1	,,	80	2,7	23,2	—	25,3
,,	1	,,	100	7,8	34,0	42,0	42,0
,,	1	,,	150	18,3	15,1	52,0	33,2
1000°	1/2	—	—				—
,,	1/2	120					2,5
,,	1/2	,,	40	2,1	—	—	2,8
,,	1/2	,,	95	4,8	69,5	18,2	74,6
,,	1/2	,,	150	20,2	35,5	39,9	55,9
1100°	1/2	—	—				0,3
,,	1/2	120	—				16,6
,,	1/2	,,	40	1,2	22,9	—	24,0
,,	1/2	,,	80	15,8	64,0	8,2	79,2
,,	1/2	,,	150	34,0	35,0	20,0	70,6
1200°	1/2	—	—				3,1
,,	1/2	120	—				40,4
,,	1/2	,,	35	—	72,2	—	71,4
,,	1/2	,,	80	13,8	69,0	3,5	81,8
,,	1/2	,,	100	14,3	68,8	6,1	82,7
,,	1/2	,,	150	14,9	47,0	11,1	62,5

Wasserstoff als Reduktionsmittel. Analog der Tabelle 1 sind in den Spalten 1 bis 9 die entsprechenden Werte wiedergegeben. Bei 900° war die Versuchsdauer 1 Stunde, bei den höheren Temperaturen nur 1/2 Stunde.

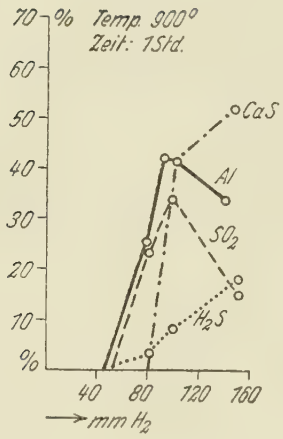


Abb. 10

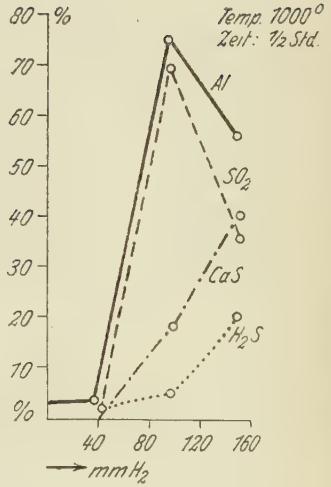


Abb. 11

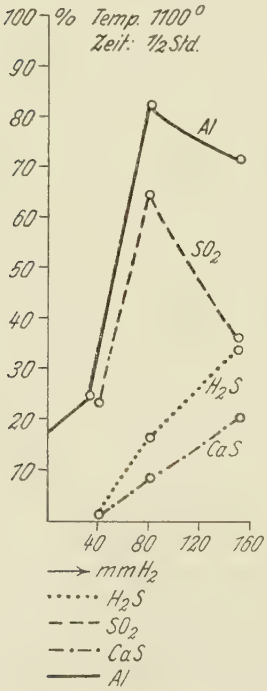


Abb. 12

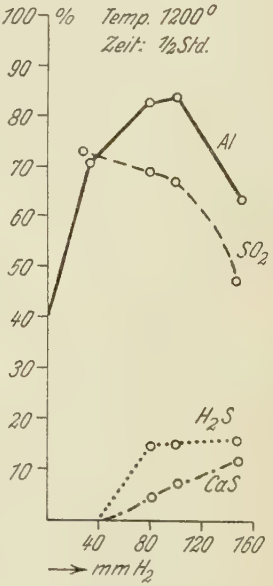


Abb. 13

$CaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von H_2 bei konstantem N_2-Strom von 120 mm

Bei 900° ist, wie in Abb. 10 ersichtlich, ohne Reduktionsgas noch kein Umsatz zu beobachten. Bei größerem Wasserstoffstrom werden jedoch schon große Werte von löslichem Aluminium erreicht. Die Reduktion zum Sulfid verläuft wesentlich rascher als die Umsetzung zum Aluminat.

Bei 1000° steigt, wie Abb. 11 klar wiedergibt, mit mittlerem Wasserstoffstrom die Aluminiumausbeute rasch an. Die Sulfidbildung ist stark zurückgedrängt und gewinnt erst bei größerer Wasserstoffmenge an Bedeutung. SO_2 überwiegt im Gegensatz zum H_2S.

Bei 1100° (Abb. 12) wird auch im Stickstoffstrom ohne Wasserstoff eine merkliche Aluminatbildung erreicht. Bei 1200° wachsen, wie Abb. 13 zeigt, die Aluminiumwerte weiter an. Die Sulfidbildung wird ganz gering. Die Reaktion im festen Zustand ist weit überlegen. Es wird nur ein geringer Teil des entstandenen SO_3 bis zum H_2S reduziert, der größere Teil dagegen nur bis zum SO_2. Das allgemeine Bild ist sonst ganz ähnlich wie beim Bariumsulfat und Strontiumsulfat, so daß darüber nichts Neues gesagt zu werden braucht.

Die Reaktion $BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von Kohlenoxyd

Nachdem die Reihe der Erdalkalisulfate mit Wasserstoff als Reduktionsmittel untersucht war, sollte nun auch der Reaktionsverlauf mit anderen reduzierenden Gasen, z. B. Kohlenoxyd und Methan aufgeklärt werden.

Tabelle 4 gibt die Werte wieder, die bei der Umsetzung von $BaSO_4$ und Al_2O_3 in Gegenwart von Kohlenoxyd bei Versuchstemperaturen von 1000° bis 1200° erzielt wurden. Die Erhitzungsdauer war bei 1000° 1 Stunde, bei 1100° und 1200° nur noch $^1/_2$ Stunde. Da das benutzte Kohlenoxyd eine geringe Menge von Wasserstoff als Verunreinigung enthielt, wurden bei der Reduktion mit Kohlenoxyd stets geringe Mengen von Schwefelwasserstoff gefunden.

Bei 800° und 900° ist noch kein Umsatz festzustellen. Bei 1000° erreicht, wie Abb. 14 zeigt, die Reaktion kaum den zehnten Teil der Umsetzung in Gegenwart von Wasserstoff. Auch haben größere Änderungen der Menge des Reduktionsgases bei weitem nicht die gleichen Verschiebungen der Reaktionen wie mit Wasserstoff im Gefolge. Im Gegensatz zu Wasserstoff erfolgt auch bei der verhältnismäßig schon hohen Temperatur von 1000° noch keine Reduktion des Bariumsulfates zum Sulfid.

Tabelle 4

Bariumsulfat + Aluminiumoxyd
Reduktion mit Kohlenoxyd

1	2	3	4	5	6	7	8
Temp.	Zeit Std.	N_2 mm	CO mm	% S als H_2S	% S als SO_2	% S als BaS	% Al löslich
1000°	1	—	—				—
,,	1	120	—				—
,,	1	,,	20	—	0,8	—	0,9
,,	1	,,	50	0,05	1,1	—	1,0
,,	1	,,	100	0,05	1,5	—	1,6
,,	1	,,	160	0,2	2,3	—	2,4
1100°	1/2	—	—				0,8
,,	1/2	120	—				3,2
,,	1/2	,,	100	0,1	4,1		4,1
,,	1/2	,,	160	0,1	34,6	20,8	35,1
,,	1/2	60	160	0,7	20,6	48,0	21,8
,,	1/2	40	160	1,5	14,9	67,0	16,1
1200°	1/2	—	—				2,9
,,	1/2	120	—				32,6
,,	1/2	,,	100	0,1	34,4	—	34,2
,,	1/2	,,	160	0,3	64,0	11,9	63,9
,,	1/2	80	160	0,6	47,0	42,8	48,0

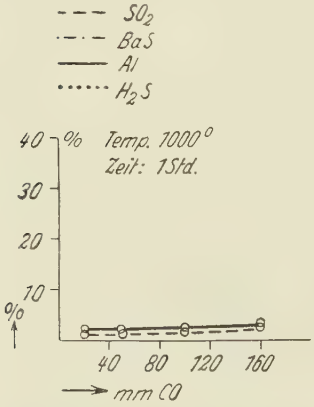


Abb. 14. $BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von CO bei konstantem N-Strom von 120 mm

Bei 1100° (Abb. 15) ist dann die Reaktion in vollem Gange. Mit zunehmendem Kohlenoxyd erreicht die Aluminiummenge ein Maximum und sinkt dann wieder zum Vorteil der Sulfidbildung ab. Der Prozentsatz an löslichem Aluminium ist fast gleich der entstandenen SO_2-Menge, da der geringe Teil an Schwefelwasserstoff praktisch kaum in Erscheinung tritt. Da der Strömungsmesser eine Vergrößerung der Kohlenoxydmenge über 160 mm Wassersäule nicht mehr zuließ, wurde nun auch, um den Reaktionsverlauf klar herauszustellen, die Stickstoffmenge, die bis jetzt in allen Versuchen immer konstant war, verringert. Für die graphische Darstellung wurden die Kohlenoxyd-

mengen dem Verhältnis entsprechend auf den Stickstoffstrom von 120 mm Wassersäule umgerechnet.

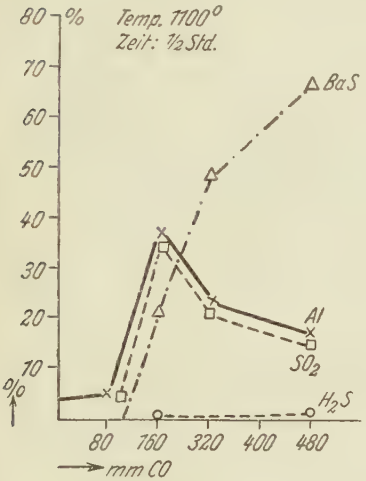


Abb. 15

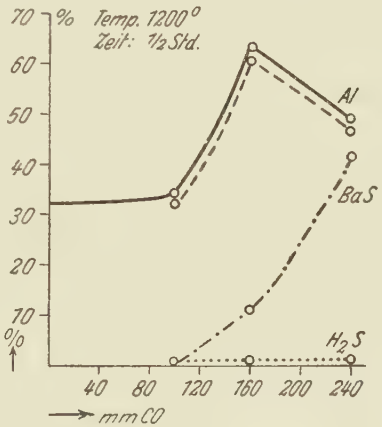


Abb. 16

$BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von CO bei konstantem N_2-Strom von 120 mm

Bei 1200° wird, wie Abb. 16 zeigt, die Aluminatbildung noch weiter gesteigert. Allerdings werden dazu verhältnismäßig große Mengen an Kohlenoxyd verbraucht.

Die Reaktion
$BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von Methan

Tabelle 5 enthält die Zusammenstellung der Werte für die Umsetzung Bariumsulfat und Aluminiumoxyd mit Methan als Reduktionsmittel. Bei allen Versuchen im Temperaturbereich von 1000 bis 1300° war die Erhitzungsdauer $^1/_2$ Stunde.

Bei 1000° (Abb. 17) laufen bei hohem Methanstrom alle Reaktionen annähernd gleich stark an.

Bei 1100° beherrscht, wie aus Abb. 18 klar ersichtlich, die Reduktion zum Sulfid das Feld. Die Bildung von Aluminat, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd nehmen entsprechend ab.

Tabelle 5

Bariumsulfat + Aluminiumoxyd

Reduktion mit Methan

1	2	3	4	5	6	7	8
Temp.	Zeit Std.	N_2 mm	CH_4 mm	% S als H_2S	% S als SO_2	% S als BaS	% Al löslich
1000°	1/2	—	—				—
,,	1/2	120	—				—
,,	1/2	,,	80	0,8	1,0		1,9
,,	1/2	,,	140	0,9	2,8	5,0	3,9
,,	1/2	80	140	3,4	0,9	10,2	4,2
1100°	1/2	—	—				0,8
,,	1/2	120	40	0,3	28,9	0,1	29,0
,,	1/2	,,	60	6,9	28,7	52,2	35,8
,,	1/2	,,	80	1,9	27,2	56,0	29,1
,,	1/2	,,	100	0,6	26,0	63,7	26,4
,,	1/2	,,	120	0,2	10,1	74,0	10,4
1200°	1/2	—	—				2,9
,,	1/2	120	—				32,6
,,	1/2	,,	40	0,9	35,7	0,1	37,0
,,	1/2	,,	65	12,8	25,0	39,2	38,1
,,	1/2	,,	80	7,9	17,6	45,0	25,4
,,	1/2	,,	100	6,8	10,3	53,0	16,9
1300°	1/2	—	—				4,3
,,	1/2	120	—				46,0
,,	1/2	,,	40	0,1	62,0	0,1	63,0
,,	1/2	,,	60	29,0	21,0	23,0	51,0
,,	1/2	,,	80	22,4	11,7	32,0	33,9
,,	1/2	,,	100	20,3	9,6	55,0	29,5

Bei 1200° (Abb. 19) wächst die Reaktion im festen Zustand an. Es werden jedoch längst nicht so hohe Werte wie bei der Reduktion mit Wasserstoff erreicht.

Bei 1300° hat die Aluminiumausbeute, wie das auch in Abb. 20 zum Ausdruck kommt, ein Maximum. Schon bei mittleren Methankonzentrationen tritt jedoch rasch eine Verschiebung zugunsten der Sulfidbildung ein.

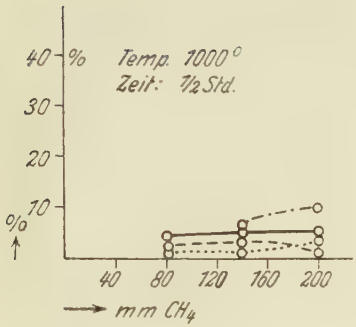


Abb. 17

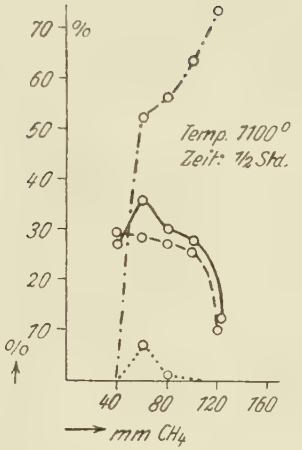


Abb. 18

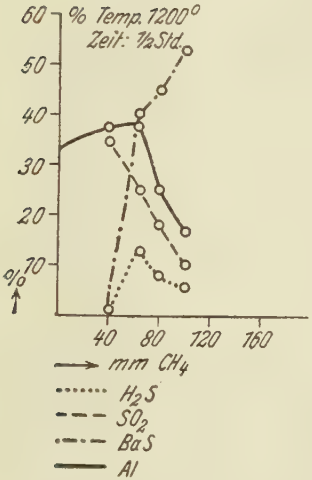


Abb. 19

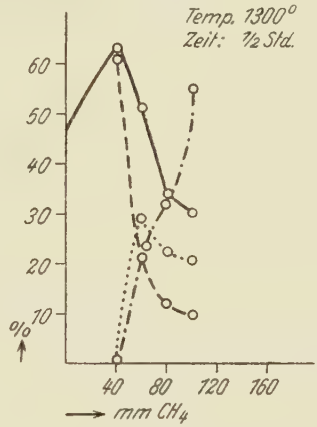


Abb. 20

$BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart von CH_4 bei konstantem N_2-Strom von 120 mm

Zusammenfassung

Für einen Überblick der Ergebnisse stehen zwei Versuchsreihen zur Verfügung:

1. Umsetzung aller Erdalkalisulfate mit Aluminiumoxyd in Gegenwart von Wasserstoff als Reduktionsmittel.

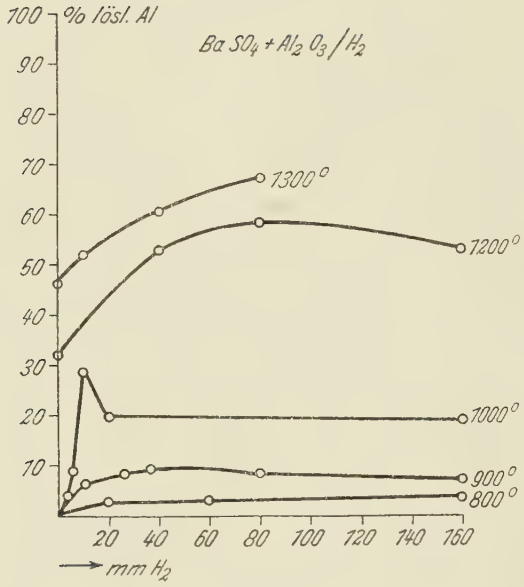


Abb. 21

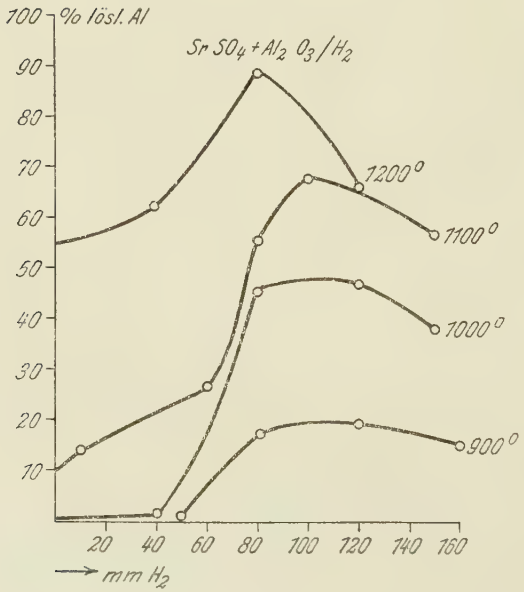


Abb. 22

2. Umsetzung von Bariumsulfat und Aluminiumoxyd in Gegenwart der drei verschiedenen Reduktionsgase, nämlich Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan.

Betrachten wir zunächst die erste Reihe. Bei diesem Vergleich muß man aber von Anfang an vorsichtig sein, und zwar aus folgendem Grunde:

Bei allen Reaktionen im festen Zustande spielt sowohl die Teilchengröße als auch die Art der Vermischung eine außerordentlich starke Rolle. Dadurch kann der Reaktionsbeginn und die Umsetzungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflußt werden. Das muß man auch hier berücksichtigen. Zunächst fällt der gleichsinnige Verlauf in großen Zügen ins Auge. Trägt man z. B. die Ausbeute an löslichem, also reagiertem Aluminiumoxyd in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen auf, wie das in den Abb. 21 bis 23 geschehen ist, so sieht man, daß der Umsatz

stets mit steigender Wasserstoffkonzentration zunimmt und über ein Maximum dann wieder abfällt. Das letztere beweist, wie schon bemerkt, daß die Reaktion im festen Zustand durch die Reduktion des Sulfats zum Sulfid blockiert wird. Weiter kann man deutlich erkennen,

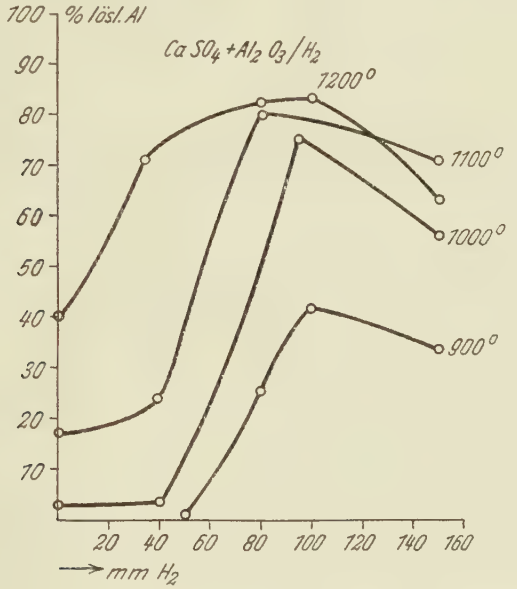


Abb. 23

daß bei ein und derselben Temperatur gemäß dem Dissoziationsdruck der Sulfate die Ausbeute vom Bariumsulfat zum Calciumsulfat zunimmt, wenigstens solange man die Verhältnisse bei mittleren und hohen Wasserstoffdrucken betrachtet. Bei kleinem Gehalt an Wasserstoff liegen die Dinge etwas komplizierter, weil hier die Teilchengröße der Reaktionsteilnehmer zu stark ins Gewicht fällt.

Etwas Entsprechendes finden wir auch bei der Betrachtung der Verteilung des Schwefels. In Abb. 24 bis 26 ist die Schwefelverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit verzeichnet. Da Bariumsulfat den geringsten Dissoziationsdruck besitzt, wird es wesentlich mehr zum Bariumsulfid reduziert als Strontiumsulfat und Calciumsulfat. Umgekehrt steigt die SO_2-Ausbeute vom $BaSO_4$ über das $SrSO_4$ zum $CaSO_4$ stark an. Mit dem Dissoziationsdruck hängt auch zusammen, daß von etwa 900° bis 1000° an die Sulfidbildung mit steigender Erhitzung stets abnimmt. Der

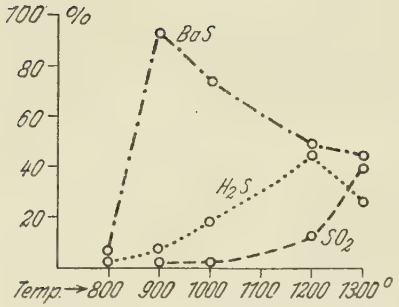


Abb. 24. $BaSO_4 + Al_2O_3$ / 80 mm H_2

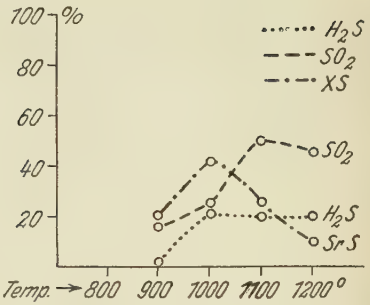


Abb. 25. $SrSO_4 + Al_2O_3$ / 120 mm H_2

Anstieg beim BaS und SrS bis 900° beruht auf dem Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur und der dadurch bedingten stärkeren Bildung von SO_2 und H_2S.

Bei dem Vergleich der Reaktion $BaSO_4 + Al_2O_3$ in Gegenwart der verschiedenen Reduktionsgase kann man eine Reihe von charakteristischen Unterschieden feststellen. Das fällt besonders ins Auge, wenn man

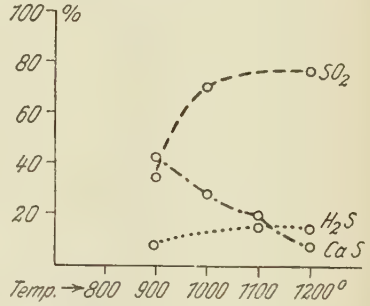


Abb. 26. $CaSO_4 + Al_2O_3$ / 100 mm H_2

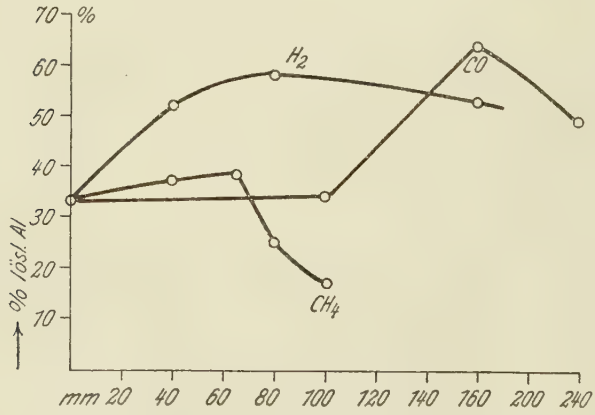


Abb. 27. Bariumaluminatbildung bei 1200° in Gegenwart von H_2, CO, CH_4

die Aluminatbildung bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 1200° in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit betrachtet, wie das in Abb. 27 geschehen ist. Um eine Steigerung an Aluminat zu erreichen, sind beim Wasserstoff nur verhältnismäßig kleine Mengen notwendig, dagegen

beim Kohlenoxyd sehr große. Methan hat im Gegensatz dazu auf die Reaktion im festen Zustand keine große Wirkung. Während also hier der Wasserstoff am besten wirkt, ist er für die Sulfidbildung und damit für die Blockierung der Reaktion im festen Zustand am gefährlichsten. Das erkennt man aus den Abb. 28 und 29 sowie der früheren

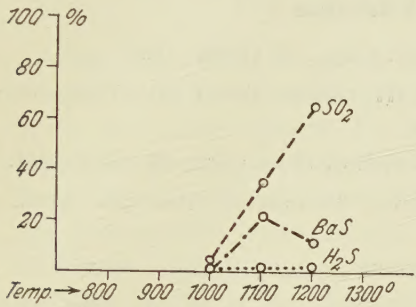


Abb. 28
$BaSO_4 + Al_2O_3$ / 160 mm CO

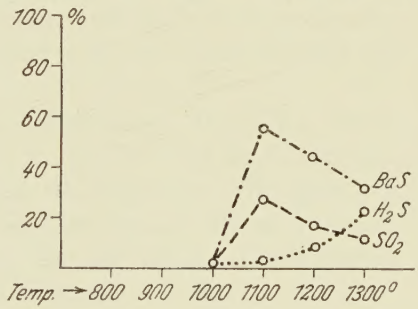


Abb. 29
$BaSO_4 + Al_2O_3$ / 80 mm CH_4

Abb. 24, wo die Verteilung des Schwefels in Abhängigkeit von der Temperatur bei den drei Reduktionsmitteln verzeichnet ist. Beim Wasserstoff ist die Sulfidbildung am größten, Methan steht in der Mitte, Kohlenoxyd zeigt nur sehr wenig Sulfid. Das Kohlenoxyd hat weiter den Vorteil, daß als Gas fast nur Schwefeldioxyd auftritt.

Damit sind die Reaktionen der Erdalkalisulfate mit Aluminiumoxyd bei Gegenwart reduzierender Gase weitgehend aufgeklärt. Man erkennt die Konkurrenz der beiden Reaktionen:

Sulfat + Reduktionsgas → Sulfid

und

Sulfat + Al_2O_3 + Reduktionsgas → Aluminat + SO_2 bzw. H_2S.

Man sieht, wie die erste Reaktion die zweite blockiert und kann genau angeben, wie die Sulfidbildung zu verhindern ist, um eine möglichst hohe Ausbeute an Aluminat zu erhalten.

Literatur

1. W. J. Müller, Z. angew. Chem. 39 (1926), 169.

2. Frl. G. Marchal, C. r. **177** (1923), 1301; **181** (1925), 784; **188** (1929), 399.

3. H. S. Booth und R. Ward, J. Phys. Chem. **36** (1932), 961.

4. Rhenania-Kunheim, Verein Chemischer Fabriken A.-G. DP. 443320.

5. R. Berg, Das o-Oxychinolin „Oxin", Stuttgart 1935.

6. J. Zawadski und Z. Sobieraj, C. B. **35**, II, 2996; Przemysl Chem. 18 (1934), 668; vgl. dazu C. B. **33**, I, 2637.

Lebenslauf

Ich, Karl Wolf, wurde am 21. Mai 1911 in Merzhausen (Taunus) als Sohn des Obertelegrapheninspektors Heinrich Wolf und seiner Ehefrau Lisette, geb. Schütz, geboren. Ich besuchte die Helmholtz-Oberrealschule in Frankfurt a. M. und bestand Ostern 1930 die Reifeprüfung. An den Universitäten Würzburg und Frankfurt a. M. studierte ich Chemie. Während meines Studiums war ich längere Zeit als Werkstudent in der chemischen Großindustrie tätig. Im Sommersemester 1938 bestand ich das 1. Verbandsexamen und im Wintersemester 1938 das 2. Verbandsexamen an der Universität Frankfurt a. M. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Meine akademischen Lehrer waren: Borsche, Bonhoeffer, Dimroth, G. Hahn, Harms, R. Klement, Nacken, Schumacher, R. Schwarz. Zu ganz besonderem Dank bin ich meinem Lehrer, Herrn Professor W. Jander, verpflichtet, der mir bei der Durchführung vorliegender Arbeit stets beistand.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 11 / 41